明細書

Ni基高Cr合金溶加材及び被覆アーク溶接用溶接棒 技術分野

[0001] 本発明は、高温で作動する加圧水型原子力発電プラント等の溶接で用いられるNi 基高Cr合金溶加材に関するものである。

背景技術

[0002] 300〜350℃の高温で作動する加圧水型原子力発電プラントの蒸気発生器伝熱 管材等に用いるNi基高Cr合金溶加材として特表2003-501557号(特許文献1)等 に示されるものが知られている。

特許文献1:特表2003-501557号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] しかしながら、特表2003-501557号に示されるNi基高Cr合金溶加材では、耐溶接割れ性を高めるのに限界があった。
- [0004] 本発明の目的は、スケールの発生を抑制して耐溶接割れ性を十分に高めることができるNi基高Cr合金溶加材及び耐溶接割れ性を十分に高めることができる被覆アーク溶接用溶接棒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明のNi基高Cr合金溶加材は、C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、Al:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、O:0.01重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有している。本発明のNi基高Cr合金溶加材によれば、スケールの発生を抑制して耐溶接割れ性を高めることができる。特に従来のNi基高Cr合金溶加材に比べてNb量を低減し、Ta量を高めたことにより耐溶接割れ性を有効的に高めることができる。以下に各元素の作用及び含有量の限定理由を説明する。

- [0006] C(炭素)は固溶体強化元素であり、C量の増加と共に引張強度が増加する。しかしながら、C量が増加すると耐応力腐食割れ性を低下するので、これらの点を考慮して C量は0.04重量%以下とした。
- [0007] Si(ケイ素)は溶接時に脱酸作用を発揮するので、0.01重量%以上の添加が必要である。しかしながら、Si量が増加すると溶接高温割れ感受性が高くなるので、Si量は0.01~0.5重量%とした。
- [0008] Mn(マンガン)は溶接時に脱酸作用及び脱硫作用を発揮し、溶接高温割れに有害なSを固定して溶接割れ性を抑制する。しかし、7重量%を超えて添加すると、溶接時にスラグの湯流れを悪くして溶接作業性を低下させるので、Mn量は7重量%以下とした。
- [0009] Cr(クロム)は耐食性を高めるのに必須の元素であり、耐応力腐食割れ性に十分な効果を発揮させるには28重量%以上の添加が必要である。しかしながら、31.5重量%を超えると溶加材製造時の熱間加工性が著しく低下するのでCr量は28-31.5重量%とした。
- [0010] Nb(ニオブ)は炭素及び窒素の化合物を生成する元素で引張強度を高めるが、N b量が増加すると耐溶接割れ感受性が低下するのでNb量は0.5重量%以下とした
- [0011] Ta(タンタル)は高温環境下における合金の固相及び液相の共存温度範囲を狭くし、耐溶接割れ感受性を高め、その効果を発揮するには0.005重量%以上の添加が必要である。しかしながら、Ta量が増加すると強度は高くなるものの延性が低下するのでTa量は0.005~3.0重量%とした。
- [0012] Fe(鉄)は高Cr量の場合に生じるスケール発生を防止または抑制する。7重量%未満ではスケール発生が著しい。しかしながら、11重量%を超えて添加すると応力腐食割れ性が劣化する。したがって、Fe量は7~11重量%とした。
- [0013] AI(アルミニウム)は溶接用線材を溶製するときに脱酸剤として用いる。また、N安定 化元素として溶着金属中のNを固定し強度の向上に寄与する。その効果を発揮する には0.01重量%以上の添加が必要である。しかしながらAI量が過剰になるとティグ 溶接またはミグ溶接において溶融池表面にスラグが浮上する。このスラグは、溶接金

属表面にスケール皮膜として強固に密着するため、融合不良等の原因となり溶接作業性が低下する。したがってAl量の上限値を0.4重量%とした。特に溶接作業性の改善の観点から詳細に検討した結果、プラズマティグ溶接など高入熱の下でもスケール皮膜の発生がなく、安定して優れた溶接作業性を得るにはAl量は0.05重量%程度が好ましいことが分かった。

- [0014] Ti(チタン)はAlと同様にその酸化力を利用して脱酸剤として用いられる。また、溶加材製造時の熱間加工性の改善にも寄与する。またTiはNと親和力が強くTiNとして析出する。これにより、組織が微細化し、引張強度の改善に寄与する。その効果を発揮するには0.01重量%以上の添加が必要である。しかしながら、Alと同様にTi量が過剰になると溶接中にスラグが発生し、溶接作業性が低下する。したがって、Ti量は0.01~0.45重量%とした。
- [0015] V(バナジウム)はマトリックスに固溶して引張強度を高めるが、0.5重量%を超えると延性が低下する。したがって、V量は0.5重量%以下とした。
- [0016] P(リン)はNiと低融点の共晶(Ni-Ni₃P等)を作る不可避不純物である。溶接割れ 感受性を高めるので含有量は少ないほどよいが、過度な制限は経済性の低下を招く 。したがって、P量は0.02重量%以下とする必要がある。
- [0017] S(硫黄)はPと同様にNiと低融点の共晶を作る不可避不純物である。溶接割れ感受性を高めるので含有量は少ないほどよい。したがって、S量は0.015重量%以下とする必要がある。
- [0018] O(酸素)は溶加材の溶製中に大気から侵入してくる不可避不純物である。Oは溶接金属の結晶粒界に酸化物の形で集まり、結晶粒界の高温強度を低下させる。また、Oは溶接割れ感受性を高めるので0.01重量%以下とする必要がある。
- [0019] N(窒素)はOと同様に不可避的不純物であり、その含有量の限界値を定めることは 重要である。NはTi等と窒化物(TiN等)を作り、引張強度を高めるのに寄与する。し かしながら、0.1重量%を超えると高温延性が低下する。したがって、Nは0.002~ 0.1重量%とするのが好ましい。
- [0020] 本発明のNi基高Cr合金溶加材には、B(ホウ素), Zr(ジルコニウム), 希土類元素 から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有するのが好ましい。Bは、Ni基

- 合金では高温において粒界を脆弱化させる硫化物より優先的に粒界に析出するため、結晶粒界を強化する効果がある。特に高温における延性低下割れを抑制するのに有効である。好ましくは0.001~0.005重量%の範囲で添加する。
- [0021] ZrはOとの親和力が強く脱酸剤として用いる。しかし、Nとの親和力も強いのでZrN として析出して結晶粒を微細化させて耐溶接割れ感受性を低下させる。また、添加 量が多いと低融点のNiとの共晶化合物を生成し溶接割れ感受性が高くなる。
- [0022] 希土類元素としては、La(ランタン)、Ce(セリウム)等を用いる。希土類元素は脱酸、脱硫効果が大きく、粒界強化による熱加工時に発生する割れを抑制する効果と溶接割れ感受性を低下させる効果とがある。しかし、添加量が多いと低融点のNiとの共晶化合物を生成し溶接割れ感受性が高くなる。
- [0023] B, Zr, 希土類元素は各々単独でも耐溶接割れ性を高める効果があるが、複合添加によっても同様の効果が得られる。しかしながら、過剰に添加すると溶接割れ感受性が高くなる。したがって、B, Zr, 希土類元素の少なくとも一つは、0.01重量%以下含有する。
- [0024] また、本発明のNi基高Cr合金溶加材には、Ca(カルシウム)、Mg(マグネシウム) を更に含有するのが好ましい。Ca, Mgは強力な脱酸、脱硫元素であり、通常溶接線 材中に微量に含まれている。しかし、Oとの親和力が強いので0.01重量%未満に制限しないとティグ溶接、ミグ溶接においてスケール皮膜の発生原因となる。したがって、Ca及びMgは、それぞれ0.01重量%以下含有する。
- [0025] 本発明の被覆アーク溶接用溶接棒は、溶接後において、以下の溶接金属が得られるものが好ましい。なお、溶接金属とは、溶接棒と母材とが溶融した溶接部分からスラグを除去した部分の金属である。即ち、C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有する溶接金属である。各元素の作用及び含有量の限定理由は、前述のNi基高Cr合金溶加材と同様である。
- [0026] 本発明の被覆アーク溶接用溶接棒の溶接金属には、Al:0. 01~0. 4重量%、Ti:

- 0.01~0.45重量%、B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下が更に含有されているのが好ましい。各元素の作用及び含有量の限定理由は、前述のNi基高Cr合金溶加材と同様である。
- [0027] 本発明の被覆アーク溶接によって形成される溶接金属は、C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有する。
- [0028] 溶接金属はAl:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有するのが好ましい。 図面の簡単な説明
- [0029] [図1](a)は、本発明の効果を示す試験を説明するための図であり、(b)は、図1(a) のb-b線断面図である。
 - [図2](a)は、本発明の実施例の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真であり、(b)は、本発明の実施例の試験ビードのSEM-EDXによる定性分析結果を示す図である。
 - [図3](a)は、本発明の一比較例の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真であり、(b)は、本発明の一比較例の試験ビードのSEM-EDXによる定性分析結果を示す図である。
 - [図4](a)は、本発明の他の比較例の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真であり、(b)は、本発明の他の比較例の試験ビードのSEM-EDXによる定性分析結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 表1に示すような各種の元素配合のNi基高Cr合金溶加材を用いてティグ溶接により拘束T型スミ肉溶接を行い、スケール発生の有無とビード割れの状態とを調べた。 拘束T型スミ肉溶接は、JIS-Z3153に基づいて多少の修正を加えて行ったものであり、図1(a)及び(b)に示すように炭素鋼板に試験用溶接材料で二層肉盛溶接を行ったクラッド材1,2を隙間をあけてT字形に組み合わせて拘束ビード3及び試験ビード 4を作って行った。表1には、スケール発生の有無とビードの割れの状態とを併せて 示している。ビードの割れの状態の評価は、○:クレータ割れのみ発生、△:試験ビー ドに若干の割れ発生、×:試験ビードに顕著な割れ発生の3つで行った。 [表1]

- [0031] 表1より、本発明の実施例1~6の溶加材では、スケールの発生が無く、クレータ割れ以外の溶接割れは発生しないのが分かる。これに対してAl-Ti量及びCa, Mg量が本発明の含有量と異なる比較例1~7の溶加材では、スケール発生が認められた。また、Nb, Ta量が本発明の含有量と異なる比較例8,9の溶加材では、試験ビードに若干の割れが発生が認められた。また、B, Zr, 希土類元素の少なくとも一つの量が本発明の含有量と異なる比較例10~16の溶加材では、試験ビードに顕著な割れが認められた。特に従来技術(特表2003-501557号)に含まれる比較例8の溶加材では、試験ビードに若干の割れの発生が認められるのが分かる。
- [0032] 次に表2に示すような各種の溶接金属組成を溶接後に生成する被覆溶接棒を用いて被覆アーク溶接により拘束T型スミ肉溶接を行い、ビード割れの状態を調べた。拘束T型スミ肉溶接は、表1の試験と同様に行った。表2には、ビード割れの状態を併せて示している。ビード割れの状態の評価は表1の試験と同様に行った。 [表2]

							浴液金属の組成(重量光	の組成((新量量)							拘束T形A3肉 连接割九試験
	ပ	Si	Mn	۵	S	ź	ò	Q	Ta	Fe	z	>	В	Zr	REM	割れ状態
比較例17	0.028	0.33	4.29	0.003	0.005	Rem.	28.56	1.46	0.01	8.3	0.024	0.03	0.0006	<0.0005	<0.0005	۵
比較例18	0.031	0.35	4.01	0.008	900.0	Rem.	29.12	0.89	9.0	7.5	0.026	0.03	<0.0005	<0.0005	<0.0005	٥
比較例19	0.028	0.33	4.29	0.012	0.003	Rem.	28.56	0.64	0.2	8.3	0.031	0.03	<0.0005	<0.0005	<0.0005	٥
比較例20	0.032	0.45	3.56	0.011	0.005	Rem.	29.68	0.31	0.003	10.5	0.045	0.05	<0.0005	<0.0005	<0.0005	٥
比較例21	0.029	0.41	5.21	900.0	0.004	Rem.	29.5	0.05	121	9.21	0.04	0.21	0.012	<0.0005	<0.0005	×
比較例22	0.031	0.36	4.85	0.007	0.005	Rem.	30.12	0.02	0.98	8.96	0.035	0.15	0.005	0.014	<0.0005	×
比較例23	0.036	0.29	3.24	0.013	0.008	Rem.	31.2	0.25	1.15	10.1	0.051	0.35	<0.0005	<0.000 a>	0.011	×
比較例24	0.025	0.36	3.98	0.009	0.005	Rem.	28.65	0.45	1.02	7.88	0.04	0.02	0.005	0.007	<0.0005	×
比較例25	0.034	0.45	3.65	0.008	0.004	Rem.	29.63	0.36	0.89	9.76	0.031	0.04	0.008	<0.0005	0.005	×
比较例26	0.034	0.26	421	0.011	0.007	Кет.	30.25	0.43	2.54	10.26	0.068	0.12	<0.0005	900.0	0.006	×
比较例27	0.032	0.38	4.02	0.007	0.005	Rem.	29.98	0.21	2.02	9.14	0.039	0.36	0.005	0.004	0.003	×
実施例7	0.023	0.25	3.59	9000	0.004	Rem.	28.6	0.01	0.09	9.56	0.032	0.01	0.002	0.0006	<0.0005	0
実施例8	0.021	0.31	4.25	0.008	0.004	Rem.	29.2	0.01	1.21	10.25	0.025	0.08	0.003	0.0006	<0.0005	0
実施例9	0.031	0.26	3.69	0.015	0.006	Rem.	28.3	0.01	2.3	7.23	0.041	0.21	0.004	0.0007	0.002	0
実施例10	0.024	0.21	3.98	0.006	0.004	Rem.	28.9	0.01	2.4	9.85	0.031	0.32	0.002	0.003	<0.0005	0

[0033] 表2より、本発明の実施例7~10の溶接棒では、クレータ割れ以外の溶接割れは発生しないのが分かる。これに対して、Nb, Ta量が本発明の含有量と異なる比較例17

~20の溶接棒では、試験ビードに若干の割れが発生が認められた。また、B, Zr, 希 土類元素の少なくとも一つの量が本発明の含有量と異なる比較例21~27の溶接棒 では、試験ビードに顕著な割れが認められた。

[0034] 図2(a)及び(b)は、上記試験の実施例3の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真とSEM-EDXによる定性分析結果とをそれぞれ示している。また、図3(a)及び(b)並びに図4(a)及び(b)は、上記試験の比較例4及び比較例7の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真とSEM-EDXによる定性分析結果とをそれぞれ示している。図2(a)より、実施例3では試験ビードの溶接表面にスケールが発生していないのが分かる。これに対して図3(a)及び図4(a)より、比較例4、7では試験ビードの溶接表面にスケールが発生しているのが分かる。また、図3(b)より、比較例4では溶接表面のTi量が高く、図4(b)より、比較例7では溶接表面のAl量が高いのが分かる。これらより、本発明では、Al及びTiの量を適宜に制御することによりスケールの発生を防止できるのが分かる。

産業上の利用可能性

[0035] 本発明のNi基高Cr合金溶加材によれば、スケールの発生を抑制して耐溶接割れ 性を高めることができる。

請求の範囲

- C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.
 5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、Al:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、O:0.01重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有するNi基高Cr合金溶加材。
- [2] B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有する請求 項1に記載のNi基高Cr合金溶加材。
- [3] Ca:0.01重量%以下、Mg:0.01重量%以下を更に含有する請求項1または2に 記載のNi基高Cr合金溶加材。
- [4] C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有する溶接金属が得られる被覆アーク溶接用溶接棒。
- [5] 前記溶接金属はAl:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、B, Zr, 希土 類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有する請求項4に記載の被覆アーク溶接用溶接棒。
- [6] 被覆アーク溶接によって形成される溶接金属において、 C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5 重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部のNiを含有する被覆アーク溶接金属。
- [7] 前記溶接金属はAl:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、B, Zr, 希土 類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有する請求項6に記載の被覆アーク溶接金属。

補正書の請求の範囲

JP2005/000756 補正書の請求の範囲[2005年6月14日(14.06.05)国際事務局受理:出願 当初の請求の範囲4及び6は補正された;出願当初の請求の範囲5及び7は取り下げられ た;他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

- [1] C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、Al:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、O:0.01重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有するNi基高Cr合金溶加材。
- [2] B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上: 0. 01重量%以下を更に含有する請求項1に記載のNi基高Cr合金溶加材。
- [3] Ca:0.01重量%以下、Mg:0.01重量%以下を更に含有する請求項1または2に記載のNi基高Cr合金溶加材。
- [4] (補正後) C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、Al:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、V:0.5重量%以下、B,Zr,希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有する溶接金属が得られる被覆アーク溶接用溶接棒。
- [5] (削除)
- [6] (補正後)被覆アーク溶接によって形成される溶接金属において、
- C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、Al:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002~0.1重量%、B,Zr,希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を含有し、残部のNiを含有する被覆アーク溶接金属。

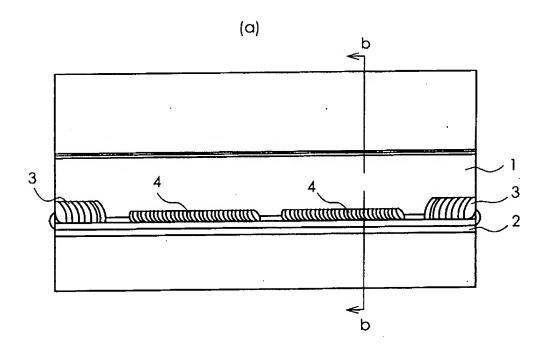
[7] (削除)

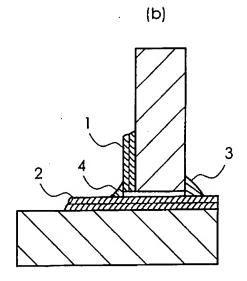
補正された用紙(条約第19条)

条約19条に基づく説明書

請求の範囲第4項の補正は、当初明細書の請求の範囲第4項及び第5項の記載に基づくものであり、請求の範囲第6項の補正は、当初明細書の請求の範囲第6項及び第7項の記載に基づくものであります。したがって、請求の範囲第4項及び第6項の補正は、出願時における国際出願の開示の範囲を超えるものではありません。

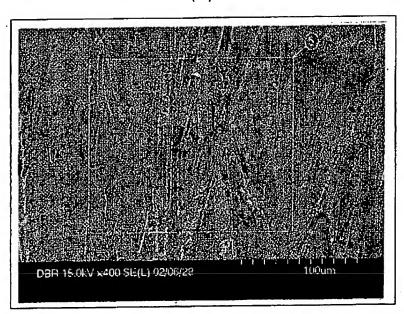
[図1]



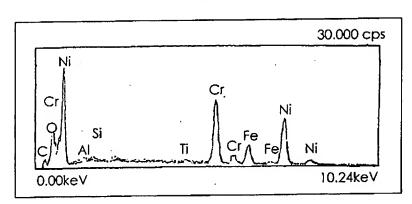


[図2]

(a)

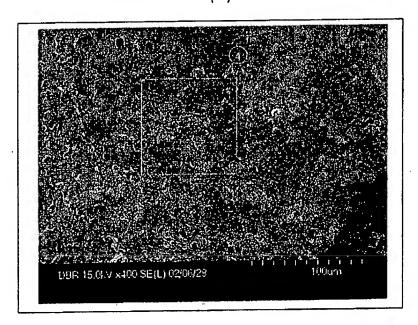


(b)

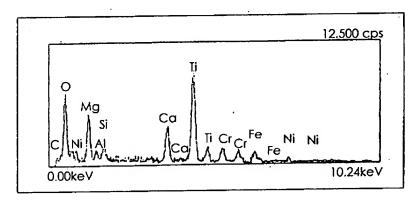


[図3]

(a)

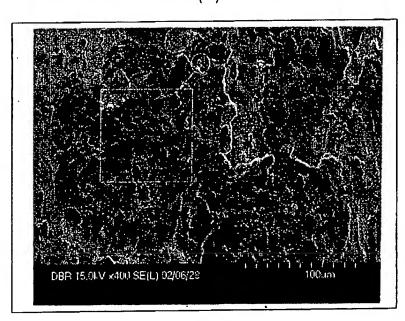


(b)



[図4]

(a)



(b)

